COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 AOUT 1895,

PRÉSIDENCE DE M. A. CORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur les allumettes à pâtes explosives;* par M. TH. SCHLŒSING.

« L'Académie de Médecine, le Conseil d'hygiène de la Seine, et l'on peut dire tous les hygiénistes ont condamné l'emploi du phosphore blanc dans la fabrication des allumettes; et dernièrement sa suppression a été réclamée instamment par ceux qu'elle intéresse le plus, les ouvriers allumettiers des manufactures de Pantin et d'Aubervilliers. M. le Ministre des Finances, touché de leurs plaintes, a fait appel à tous les fabricants et inventeurs d'allumettes, dans l'espoir de susciter quelque invention qui permît de proscrire définitivement les pâtes au phosphore blanc. En même temps, il instituait, pour juger les produits présentés au concours, une Commission dont les membres appartenaient, pour la plupart, à l'Académie.

» L'usage du phosphore blanc serait abandonné depuis longtemps, si le

public avait consenti à employer exclusivement les allumettes *suédoises* [1], dont la pâte s'enflamme par une légère friction sur un frottoir spécial. Mais il s'en tient généralement aux allumettes vulgaires, soufrées, au phosphore blanc; elles ont la propriété de s'enflammer sur toute surface, même sur l'étoffe d'un vêtement, et l'on peut les porter dans une poche, sans les enfermer dans une boîte. Ces avantages, très appréciés du plus grand nombre des consommateurs, doivent évidemment se retrouver dans des allumettes nouvelles destinées à remplacer celles qui les possèdent.

» Parmi les sortes présentées à la Commission, quelques-unes ont rempli la condition de s'enflammer sur toute surface, sur le drap en particulier, tout en étant inférieures, sous ce rapport, aux allumettes à pâte phosphorée; mais toutes sont à pâtes explosives, composées essentiellement de chlorate de potasse et de corps combustibles tels que le phosphore rouge, divers sulfures, des hyposulfites, etc. Au fond, elles sont analogues aux allumettes qui ont précédé, il y a plus de cinquante ans, l'emploi du phosphore blanc; mais elles ont sur elles une grande supériorité, due à l'introduction du phosphore rouge dans leurs pâtes.

» Ces allumettes ne présentent pas plus de danger, quant à leur magasinage et à leur transport, que certaines autres fabriquées couramment; de plus, la fabrication de leurs pâtes en grand n'est pas impossible, pourvu qu'elle soit entourée de précautions rigoureusement observées; mais elles présentent un inconvénient sérieux, inhérent à leur constitution même, celui de s'enflammer spontanément quand elles subissent quelque froissement accidentel. Les allumettes au phosphore blanc ne brûlent qu'à la condition de trouver de l'oxygène dans l'air extérieur; mais les allumettes à pâtes explosives portent en elles-mêmes tous les éléments d'une flamme. Quand elles sont sensibles au point de prendre feu sur du drap, elles peuvent aussi s'enflammer mutuellement par le frottement entre leurs boutons, et la flamme d'une seule peut aussitôt se communiquer à tout l'approvisionnement du consommateur. Sous ce rapport, les plus sensibles sont aussi les plus inquiétantes. Au reste, il ne semble pas impossible de parer à cet inconvénient; il y a là un perfectionnement à trouver.

» L'avenir fera connaître le sort réservé à ces types d'allumettes. J'ai été

---

[1] On sait que les allumettes suédoises sont munies d'une pâte chloratée exempte de phosphore; celui-ci ne se trouve que sur le frottoir à l'état de phosphore rouge; on a ainsi très ingénieusement séparé les deux substances dont la réunion peut offrir des dangers.

amené à en faire une étude chimique, et à essayer d'acquérir quelques notions scientifiques sur la constitution à donner à leurs pâtes.

» J'ai d'abord composé des mélanges binaires de chacun des composés comburants employés comme réservoirs d'oxygène avec chacun des corps combustibles en usage, et j'ai fabriqué des allumettes avec ces mélanges, après y avoir ajouté la colle nécessaire, et le verre pilé ou la silice servant, d'après les praticiens, à favoriser la production de chaleur par le frottement. Les résultats de ces premiers essais peuvent être énoncés très simplement.

» Le chlorate de potasse, parmi les comburants, et le phosphore rouge, parmi les combustibles, tiennent le premier rang. Leur mélange est un explosif dangereux, quand il est sec, alors même qu'il est tempéré par la présence d'un colloïde et d'une forte proportion de matières inertes.

» Avec le soufre, avec les sulfures d'antimoine ou d'étain, avec l'hyposulfite de plomb, le chlorate de potasse donne des pâtes susceptibles de s'enflammer par frottement sur une surface rugueuse, comme, par exemple, celle d'un tableau d'ardoise, mais non sur une étoffe. Ces pâtes tendent à fuser en brûlant, au lieu de détoner comme la pâte au phosphore rouge. Avec le sucre, les gommes, la gélatine, l'inflammation peut encore s'obtenir sur l'ardoise, mais plus difficilement.

» Les comburants autres que le chlorate de potasse, les nitrates, le minium oxydé ([1]), l'oxyde puce de plomb, le bioxyde de manganèse, les bichromates et chromates neutres ne donnent de pâte inflammable au bout d'une allumette, par simple frottement, avec aucun des combustibles usités, pas même avec le phosphore rouge.

» Ces premiers essais montrent que le chlorate de potasse est le comburant nécessaire dans la constitution d'une pâte, et que le phosphore rouge y est non moins indispensable.

» Considérant donc comme fondamental le mélange de chlorate et de phosphore rouge, je lui ai incorporé successivement divers combustibles minéraux, pour former des mélanges ternaires, toujours avec addition de colle et de verre pilé. J'ai vu ainsi que la combustion du mélange chlorate-phosphore, si brusque et si propre à projeter de toute part des éclats enflammés de la pâte, est très atténuée par la présence d'un corps à combustion fusante, comme le soufre, les sulfures d'antimoine, l'hyposulfite

---

([1]) On appelle ainsi du minium additionné d'acide nitrique et séché. C'est un mélange d'oxyde puce et de nitrate de plomb.

de plomb, de sorte qu'on peut obtenir, sans nuire à la sensibilité due au phosphore, des pâtes ayant une combustion en quelque sorte moyenne, sans projection d'éclats.

» Au reste, comme on le comprend sans peine, le degré de division des matières a une grande influence sur le mode de la combustion. Des mélanges composés avec les mêmes proportions des mêmes matières fusent en brûlant ou détonent avec éclats, selon que le phosphore s'y trouve en poudre grossière ou en poussière impalpable. Aussi, les résultats qu'on obtient au laboratoire, où les conditions de fabrication sont plus ou moins variables, ne peuvent avoir la constance de ceux qu'on obtiendrait en grand, avec un outillage fonctionnant toujours de la même façon.

» Il m'a paru qu'un mélange ternaire formé de chlorate, de phosphore et d'un autre combustible était encore le plus souvent trop vif. Mais on peut toujours recourir, pour le modérer, à l'emploi de substances passives, telles que l'oxyde de zinc, les chromates insolubles, les oxydes de manganèse ou de fer, qui s'interposent entre les corps actifs et en modèrent les réactions.

» En définitive, on se fera une idée assez nette d'une pâte explosive pour allumettes, en la considérant comme un mélange de quatre sortes de substances :

» Un comburant, ou magasin d'oxygène, le chlorate de potasse;

» Deux combustibles minéraux, au moins, dont l'un est invariablement le phosphore rouge;

» Des substances inertes, comme la silice et le verre pilé;

» Enfin, un colloïde en dissolution, par exemple de la gomme ou de la colle-forte.

» D'après mes observations, une pâte devrait contenir, à l'état sec, de 12 à 15 pour 100 de phosphore rouge, pour bien s'enflammer sur le drap, et la proportion de chlorate ne devrait pas dépasser 35 pour 100. Au delà, la combustion serait trop vive. Mais ces nombres ont été donnés par des essais de laboratoire; la pratique industrielle les modifierait probablement.

» Ces principes posés, il resterait à chercher par tâtonnement le meilleur combustible à joindre au phosphore, le corps inerte le plus avantageux, les meilleures proportions des matières. Ce travail concernerait spécialement le fabricant. Avec de la méthode et une saine interprétation des résultats successivement observés, le but serait promptement atteint.

» Outre les recherches que je viens de résumer, il m'a paru utile d'en poursuivre d'autres sur la composition des fumées produites par la com-

bustion des pâtes explosives. En effet, quand on emploiera ces sortes de pâtes, on devra s'attendre encore à des inflammations accidentelles de plusieurs milliers d'allumettes à la fois, si fréquentes dans la fabrication en grand, pendant le *dégarnissage des presses* et le boîtage. Que deviendront alors le phosphore rouge et d'autres combustibles tels que les sulfures d'antimoine et l'hyposulfite de plomb? C'était une question qu'il importait de résoudre, au point de vue de l'hygiène des ateliers.

» Pour recueillir ces fumées, j'ai employé une grande cloche à douille, posée sur un support, la douille en bas; son bord est rodé, et peut être assez bien fermé par un disque en verre dépoli, percé à son centre d'un petit trou. La douille reçoit un bouchon traversé par une baguette pointue qui sert de support à un faisceau de 20 à 25 allumettes. On enflamme celles-ci, en touchant l'une d'elles avec un gros fil de fer chauffé au rouge, qu'on introduit par le trou du disque. Aussitôt après, on enlève les allumettes, on rebouche promptement la douille, et on laisse tomber les fumées, ce qui dure bien une demi-heure; puis l'on recommence la même opération. On brûle ainsi, en quatre ou cinq fois, 100 allumettes, après quoi on rince la cloche avec de l'eau pure pour entraîner les dépôts, et l'on procède aux analyses.

» J'ai opéré ainsi sur six sortes d'allumettes, dont les pâtes contenaient, outre le phosphore amorphe, du persulfure d'antimoine ou de l'hyposulfite de plomb, ou ces deux composés à la fois. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

		La pâte de 100 allumettes contenait	On a recueilli dans les fumées	Pourcentage du corps recueilli.
		mg	mg	Pour 100
1	Phosphore	105,6	26,4	23
	Persulf. d'antimoine	132	»	»
	Soit antimoine	79	28	35
2	Phosphore	93,4	35,3	37
	Persulf. d'antimoine	117	»	»
	Soit antimoine	70	24	35
3	Phosphore	93,4	36,4	39
	Persulf. d'antimoine	78	»	»
	Soit antimoine	47	31	39
	Hyposulfite de plomb	78	»	»
	Soit plomb	50,5	15,7	31
4	Phosphore	39,6	15,5	39
	Hyposulfite de plomb	99	»	»
	Soit plomb	64,2	18,8	29

		La pâte de 100 allumettes contenait	On a recueilli dans les fumées.	Pourcentage du corps recueilli.
		mg	mg	Pour 100.
5	Phosphore	26,7	24,5	92
	Hyposulfite de plomb	387	»	»
	Soit plomb	251	52,3	20
6	Phosphore	25	24,6	98
	Hyposulfite de plomb	204	»	»
	Soit plomb	132	32	24

» Le phosphore se trouvait dans les fumées à l'état d'acide phosphorique; le plomb, à l'état d'oxyde blanc; l'antimoine, également à l'état d'oxyde ou d'acide antimonique.

» Ces résultats sont très instructifs. Ils imposent la nécessité d'éviter les inflammations accidentelles pendant les opérations qui suivent la sortie des séchoirs. On peut bien, en effet, proscrire des pâtes l'antimoine et le plomb, bien que leurs composés figurent presque toujours dans les pâtes anciennes ou récemment inventées; mais on ne peut pas proscrire le phosphore, et si ce corps produisait dans les ateliers les fumées de son acide, on perdrait, au moins en partie, l'avantage essentiel de la suppression du phosphore blanc.

» Il résulte de tout ce qui précède que la substitution des pâtes explosives aux pâtes à phosphore blanc n'est pas chose aussi simple qu'on serait tenté de le croire. Lors même qu'on s'en tient au seul point de vue technique, on voit qu'elle soulève des problèmes délicats, à peine soupçonnés, et nullement résolus. »

MÉMOIRES LUS.

MÉTÉOROLOGIE. — *Les catastrophes produites par les orages et les tremblements de terre en Autriche pendant le mois de juin.* Note de M. **Ch.-V. Zenger.**

« Le mois de juin 1895 a été remarquable par les perturbations atmosphériques et sismiques qui se sont produites simultanément en Bohême et en Autriche-Hongrie : la Bohême et les provinces littorales de l'Autriche ont été particulièrement éprouvées pendant cette période.

» Les trois périodes solaires du 1er juin, du 14 juin et du 26 juin ont été exceptionnelles par les nombreuses taches, très larges et très mouvementées, qui se sont présentées par le mouvement de rotation de l'astre, aux jours périodiques indiqués au méridien central.

» Le 30 mai 1895, deux groupes de taches, formant une longue traînée, ont commencé à passer par le méridien central ; le phénomène a continué le lendemain.

» La treizième période solaire, du 1er juin, a été précédée par un passage de bolides, visibles pendant la nuit du 31 mai, et suivie du passage de l'essaim périodique des étoiles filantes des 6 et 7 juin (les Aquilides). De même, les 4 et 9 juin, on a observé en Bohême de splendides bolides, dont l'un du diamètre de la Lune.

» L'effet de ces deux causes, l'action inductrice du Soleil et les décharges d'électricité produites par le passage de ces petits corps célestes, s'est fait sentir d'une façon désastreuse sur l'Autriche-Hongrie tout entière.

» On nous apprend de Laybach que, le 31 mai, à $3^h 19^m$ du soir, après quelques agitations moins fortes, on a ressenti une secousse dont la durée a été très faible, mais dont les conséquences ont été épouvantables et qui a été suivie par une moins forte à 6^h du soir. Plusieurs barraques, construites après la première catastrophe du 14 avril 1895, se sont écroulées. On a dû même les reconstruire, avec trente nouvelles, ne pouvant loger que 1560 personnes.

» Le 1er juin, on a observé à Staabe, en Bohême, un bolide changeant de couleur, du rouge au violet, avec une longue queue plus grosse que la Lune.

» Les perturbations magnétiques en déclinaison ont été continuelles depuis le 30 mai 1895.

30 mai...........	+ 8′,6	4 juin...	14′,3
31 »	12,0	5 »	13,3
1er juin..........	12,3	6 »	14,1
2 »	12,6	7 »	16,4 max.
3 »	13,0	8 »	14,3

» Le jour du passage maximum est le 6 juin à la nuit pour le radiant de l'Aigle.

» Le 1er juin, explosion d'une poudrière sans cause connue, en Tyrol, ce qui semble indiquer que les étoiles filantes peuvent incendier pendant leur chute les matières combustibles et explosives.

» Le même jour, à Carlsbad, en Bohême, orage très violent, nombreux incendies, ondées énormes à Netecin et Vlkisov; la pluie produit des torrents dans les rues, de $1^m,5$ de hauteur.

» Le lendemain 2 juin, on a essuyé un orage effroyable à Zehusic en Bohême, avec nombreux coups de foudre et explosion d'un magasin de poudre. Le même jour, en Amérique, on a constaté des incendies effroyables; plusieurs villes, dans les districts de pétrole, en Pensylvanie et les bois environnants, ont été brûlées, occasionnant des pertes de plusieurs millions de dollars. Le même jour, dans la soirée, orage épouvantable à Pardubic en Bohême, grêle, ondées, plusieurs hommes tués par la foudre.

» Le 3 juin, les secousses à Laybach recommencent avec violence à $9^h 30^m$ du soir; leur durée est de deux secondes; panique énorme.

» La ville affolée s'adresse, après le 1er juin, au Bureau météorologique et même à M. Falb, pour demander si l'on doit craindre que le tremblement de terre recommence. La réponse avait été rassurante ; mais, le 3 juin, secousses réitérées !

» Le journal *Slovenski Narod* m'a prié de donner mon avis, parce que les secousses se sont répétées aux jours périodiques indiqués par moi. J'ai répondu que, l'état à la surface du Soleil étant toujours très mouvementé, il y avait raison de craindre, aux jours indiqués d'avance, de voir les secousses se reproduire; c'est ce qui est arrivé, en effet, précisément aux jours indiqués.

» Le 4 juin, orages épouvantables à Asch et Eger, en Bohême, continuant le 5 juin pour finir avec la grande catastrophe de Blatna, en Bohême. Orage à grêle énorme et ondées, coups de foudre blessant beaucoup d'hommes et transformant toute la vallée et les environs de Blatna. Le secours de l'État et le déblaiement des maisons ruinées et des terrains éboulés ont été nécessaires.

» Le même jour, Oldenbourg, en Hongrie, était atteint par une catastrophe encore plus effroyable : un cyclone dévastant et transformant toute la vallée, changeant les cours de l'eau; 80 hommes et beaucoup de bétail ont été noyés; des sources nouvelles ont apparu ; les ponts, les chaussées, les chemins de fer, ont été détruits par les flots, par l'éboulement des terrains et des rochers. Les sapeurs ont dû ouvrir l'accès dans la vallée.

» Le même jour, catastrophe effroyable en Wurtemberg et en Baden, 50 hommes noyés dans les flots, la grêle et le cyclone détruisant les routes et les maisons.

» La quatorzième période solaire, du 14 juin, précédée du passage de bolides splendides le 9 juin et des étoiles filantes du 12 juin, n'a pas été moins désastreuse; vers le 20 juin, nouveau passage d'essaims.

» Les perturbations solaires et les perturbations magnétiques sont devenues constantes :

Le 10 juin :	+15',0	Le 16 juin :	+12',6
11 »	17,1	17 »	10,2
12 »	17,2	18 »	9,2
13 »	24,1 max.	19 »	14,7
14 »	14,8	20 »	14,4
15 »	14,1	21 »	17,4 2e max.
		22 »	14,7

» Le 11 juin, tremblement de terre en Bohême, observé en plusieurs endroits du Riesengebirge; orages effroyables dans toute la Bohême, du 11 jusqu'au 20 juin.

» Le 12 juin orages nouveaux à Budapest et en Hongrie supérieure, plusieurs victimes et dommages matériels énormes; beaucoup de bétail noyé.

» Les tremblements de terre ont repris le 10 juin : violentes secousses, de cinq secondes de durée, à Crapinabains en Croatie; le 11 juin, à $10^h 30^m$ du matin, très fortes secousses en Hongrie supérieure, les plus fortes à Ballassa-Gyarmath.

» Le 12 juin, en Silésie prussienne, à Breslau et Munsterberg, très fortes secousses avec bruit souterrain dans la nuit du 12 au 13 juin, jour de la perturbation magnétique maxima.

» Le 19 juin, violentes secousses à Murzthal en Styrie et aux Alpes autrichiennes à $2^h 30^m$ du matin.

» Le 22 juin, à Platanos en Grèce, secousses violentes ; en trente endroits différents, dans le sud de l'Italie, violents tremblements de terre.

» La quinzième période solaire, du 26 juin, suivie du passage de l'essaim périodique (Céphéides) du 28 juin, est encore riche en fortes perturbations magnétiques et sismiques.

Le 25 juin	+13',4	Le 27 juin	+15',0
26 »	14,8	28 »	11,8

» Le 26 juin, ondées et inondations énormes en Servie et en Hongrie méridionale ; la ville de Loznica entièrement submergée.

» Les 27 et 28, orages épouvantables en Bohême et à Prague, avec température extrêmement élevée, de 34° à 40° C. Beaucoup d'incendies.

» Cyclone en Italie, à Olona, près Pavie.

» Les photographies solaires ont montré le disque du Soleil à peu près constamment entouré des zones blanches et rougeâtres, elliptiques et circulaires, de deux à quatre diamètres solaires, et des halos dits d'aiguilles de glace, de 4°-5° de diamètre.

» *En résumé*, on voit que :

» 1° L'activité solaire a été très grande ;

» 2° Les perturbations magnétiques, très amples et très fréquentes ;

» 3° Les tremblements de terre, les orages cycloniques, de violence extraordinaire, ont concordé avec l'apparition de bolides nombreux et brillants et avec le passage de nombreuses étoiles filantes.

» J'ajoute que j'ai pu, dès le commencement du Congrès de Bordeaux, c'est-à-dire le 5 août, prédire l'arrivée de grandes tourmentes pour le 10 août ; et en effet, les orages et les cyclones qui ont ravagé à peu près la France entière, de la Gironde jusqu'à la Normandie, ont commencé vers 6^h du soir, le 10 août, à Bordeaux et ailleurs. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Ch. Fiesse** adresse, de Washington, un Mémoire relatif à un nouveau carburateur, applicable à divers moteurs, et utilisable pour la navigation aérienne.

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

CORRESPONDANCE.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les hyperboles équilatères d'ordre quelconque.* Note de M. Paul Serret.

« On peut, par analogie, appeler *équilatère* toute courbe d'ordre n,

$$o = H_n \equiv \Phi_{n,0} + \Phi_{n-2}(x, y),$$

dont les asymptotes forment un faisceau régulier : $\Phi_{n,0} = 0$; et, à défaut d'un terme mieux approprié, on peut convenir d'appeler *centre* d'une telle courbe le point de concours O de ses asymptotes.

» En dehors du Mémoire « sur les Équilatères du second degré », publié en commun par Brianchon et Poncelet, il ne paraît pas que les courbes de ce genre, et de degré quelconque, aient été, depuis, l'objet d'aucune recherche, ni même d'aucune mention particulière. Dans les méthodes qui nous sont propres, c'est par la théorie des foyers, comme représentation des tangentes isotropes issues de ces points, et, en vertu de la notion antérieure du « groupe conjugué de n droites », appliquée spécialement aux plus simples de ces groupes ou aux « faisceaux réguliers » d'ordre n, que ces nouvelles courbes se présentent, en premier lieu, en se réduisant alors à l'ensemble de leurs asymptotes. Et c'est encore de ces mêmes faisceaux réguliers, de leurs combinaisons entre eux et de leurs propriétés géométriques qu'elles reçoivent, avec leur mode général d'existence, leurs principales propriétés.

» Considérés dans leur origine et dans leurs premières applications, ces faisceaux réguliers conjugués, et les équilatères de tous les ordres qui les accompagnent, apparaissent comme autant de réalités concrètes sous-jacentes, dérivées des entités métaphysiques de l'infini, et tirant peut être de là une part des côtés suggestifs propres à ces entités qu'elles peuvent même remplacer quelquefois sans désavantage; en nous rendant alors, plus naturellement et à aussi peu de frais, les mêmes services.

» 1. « Tout faisceau formé de deux équilatères du second degré ne » contient, comme on sait, que des équilatères » :

$$(1) \qquad H_2 + lH'_2 \equiv H''_2;$$

ainsi qu'il suit, par exemple, de l'identité corrélative

$$(1') \qquad XY + lX'Y' \equiv X''Y'' + \text{const.},$$

à laquelle donnent lieu les asymptotes des trois courbes, associée à cette remarque que « deux faisceaux rectangulaires Φ_2, Φ'_2 de même origine, » composés entre eux linéairement, donnent toujours un autre faisceau » rectangulaire »

$$(1'') \qquad \Phi_2 + l\Phi'_2 \equiv \Phi''_2.$$

» Il en résulte que, si nous sommes déjà en possession du fait général, d'après lequel *deux faisceaux réguliers* F_n, Φ_n, *du même ordre et de même origine, composés entre eux, donnent toujours naissance à un autre faisceau régulier,* nous serons conduit à généraliser de même la proportion ci-dessus; et il nous restera à vérifier le théorème suivant :

» THÉORÈME I. — *Un faisceau formé de deux équilatères d'ordre n ne contient que des équilatères*

$$(2) \qquad H_n + lH'_n \equiv H''_n.$$

» Ici, toutefois, ce sera seulement la moitié de la proposition qui se pourra lire encore sur l'équation (2), où l'on aura mis en évidence, avec les faisceaux réguliers F_n, Φ_n formés par les asymptotes des composantes, les asymptotes A, B, C, ..., H, K, L de la résultante. Et l'identité corrélative

$$(2') \qquad ABC\ldots HKL \equiv F_n + l\Phi_n + V_{n-2}(x, y),$$

nous montrera seulement que « les asymptotes A, B, ..., K, L de la résul» tante seront parallèles aux rayons d'un faisceau régulier d'ordre *n* ». En » sorte que, s'il arrive néanmoins que la collinéation des asymptotes, qui est « donnée » pour chacune des composantes, entraîne, pour la résultante, une collinéation analogue, ce sera là un fait nouveau et remarquable, mais sur lequel le cas particulier des courbes du second ordre ne donne plus aucune ouverture, et qui ressortira tout entier à la démontration.

» La proposition générale, qui est vraie d'ailleurs, ne devra donc rien au cas spécial du second degré; et les deux démonstrations, également intuitives, qu'elle comporte, résulteront encore des mêmes considérations auxiliaires que nous avons appliquées déjà à bien des problèmes, très différents, et qui, presque toujours, se sont trouvées décisives.

» Reprenons la relation (2′) et faisons intervenir la première polaire, prise par rapport au polygone (ABC... HKL), de l'un quelconque P de ses sommets, $o = K = L$

(P) $\qquad A', B', C', \ldots, H'; \qquad K' = o, \qquad L' = o.$

Cette première polaire sera représentée, en vertu de l'identité (2′), par l'une ou l'autre des équations

$$(2'') \qquad o = KL\,\Sigma_{A'}^{H'} A'BC\ldots H \equiv F'_{n-1} + l\Phi'_{n-1} + 2V_{n-2}(x, y) + V'_{n-3}(x, y).$$

Or, si nous supposons acquise cette nouvelle remarque que *la première polaire d'un point quelconque, par rapport à un faisceau régulier* $F_n = o$, ou $\Phi_n = o$, *est un autre faisceau régulier* $F'_{n-1} = o$, ou $\Phi'_{n-1} = o$: les deux équations (2″), qui doivent être identiques, nous apparaissent comme visiblement contradictoires; et, pour que la contradiction s'évanouisse, il faut que les $n - 2$ premières coordonnées $A', B', C', \ldots, H'$ du pôle choisi P s'annulent à la fois, comme les deux dernières K', L' : ou que les n droites A, B, C, ..., H, K, L concourent en un même point.

» En effet, si $A', B', C', \ldots, H'$ ne sont pas nuls à la fois, deux des asymptotes de la courbe représentée par l'une ou l'autre des équations (2″) sont en évidence dans l'*équation de gauche,* qui sont les droites K, L : parallèles, comme on l'a dit déjà, à deux rayons d'un faisceau régulier d'ordre n, donc inclinées l'une sur l'autre d'un angle mesuré par *un multiple de* $\frac{2\pi}{n}$.

» Mais il suit d'autre part, de l'*équation de droite,* où F'_{n-1} et Φ'_{n-1} désignant des faisceaux réguliers d'ordre $n - 1$ et V'_{n-2}, V'_{n-3} des fonctions d'un degré marqué par leurs indices, que les asymptotes de la même courbe (2″) étant parallèles aux rayons d'un faisceau régulier d'ordre $n - 1$, l'angle de deux quelconques d'entre elles est mesuré par *un multiple de* $\frac{2\pi}{n-1}$, ...

» Les n coordonnées $A', B', \ldots, K', L'$ du pôle considéré p s'annulent donc à la fois, les n droites A, B, C, ..., H, K, L, déjà parallèles aux rayons d'un faisceau régulier d'ordre n, concourant, de plus, en un même point; et la courbe H''_n,

$$(2) \qquad o = H''_n \equiv H_n + lH'_n$$

est équilatère, comme les courbes H_n, H'_n qui lui ont donné naissance. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les déformations permanentes et la rupture des corps solides* [1]. Note de M. **Faurie**.

« Si l'on admet qu'un état vibratoire d'ensemble précède et prépare la déformation élastique, comme la déformation élastique précède et prépare la déformation permanente, on peut se demander si l'allongement permanent de traction doit commencer à un nœud ou à un centre de vibration, ou encore s'il doit porter sur quelque partie intermédiaire. Cette dernière hypothèse ne paraît pas pouvoir être soutenue; car la déformation doit nécessairement se produire au nœud ou au ventre, suivant qu'elle est gênée ou favorisée par le mouvement vibratoire préexistant. Cette question sera élucidée plus tard, par l'analyse du phénomène de la formation de la striction; mais il convient de dire quelques mots, dès maintenant, de ce très intéressant problème.

» Lorsque la charge a atteint son maximum, l'éprouvette d'essai ne se déforme plus sur toute sa longueur, mais seulement sur une fraction de la longueur primitive. La déformation, à ce moment, se localise sur une longueur sensiblement égale à $\frac{L}{\alpha}$; puis bientôt, tandis que la charge diminue, elle cesse aux deux nœuds de l'*onde de déformation*, s'étend, de part et d'autre du ventre sur deux régions de plus en plus petites, et finalement, la charge diminuant toujours, ne persiste plus qu'au ventre. A ce moment, la charge atteint un minimum et la rupture arrive.

» Si la déformation se produisait par un mécanisme analogue aux divers moments de la traction, l'allongement commencerait aux nœuds, puis s'étendrait de part et d'autre, gagnant lentement le ventre; et, après avoir franchi l'onde entière, et s'être répercuté sur les ondes voisines, il recommencerait au nœud, s'étendrait de nouveau comme il vient d'être dit, et ainsi de suite.

» Il est possible de vérifier, sur la formule de malléabilité et par l'expérience, quelques-uns des faits dont je viens de parler.

» Les formules que nous avons établies ne sauraient, sans doute, sous leur forme actuelle, nous permettre d'étudier les détails des actions élémentaires; nous pouvons cependant en déduire les valeurs des allongements aux moments des maxima de la charge, et montrer que ces allonge-

---

(1) Voir *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 349, et t. CXX, p. 1407.

ments sont, dans des limites qui ne dépassent pas les erreurs d'observation, égaux *aux allongements observés*.

» L'équation qui donne les allongements, en fonction des efforts rapportés à l'unité de section primitive, est

$$\Phi = \frac{RL}{L+l} + K\frac{L}{L+l}\frac{l}{L+\alpha l}.$$

Cette expression peut être différentiée par rapport à l. Effectuant cette opération, il vient

$$\frac{d\Phi}{dl} = -\frac{RL}{(L+l)^2} + KL\frac{L^2-\alpha l^2}{(L+l)^2(L+\alpha l)^2}.$$

Si nous égalons cette différentielle à zéro en l'ordonnant par rapport à $\frac{l}{L}$, nous obtenons une équation qui devra déterminer les allongements correspondant aux points singuliers de la courbe de malléabilité,

$$\frac{l^2}{L^2}(\alpha^2 R + K\alpha) + 2\alpha R\frac{l}{L} + R - K = 0,$$

d'où

$$\frac{l}{L} = -\frac{R}{\alpha R + K} \pm \frac{1}{\alpha^2 R + \alpha K}\sqrt{\alpha K(\alpha R - R + K)}.$$

Nous avons pour $\frac{l}{L}$ deux valeurs de signes contraires. La valeur positive, qui est la plus petite, correspond, comme nous le verrons, au maximum de l'énergie potentielle élastique; la valeur négative, qui est la plus grande, correspond au maximum de l'énergie cinétique de traction.

» Dans la pratique, les deux charges voisines que nous venons de désigner sous les dénominations de *maximum d'énergie potentielle élastique* et de *maximum d'énergie cinétique de traction*, sont réunies sous l'appellation commune très impropre de charge de rupture. Nous pouvons appliquer cette formule aux différents métaux et alliages mentionnés dans la Note du tome CXIII, p. 349.

A représente l'allongement observé, exprimé en millièmes de la longueur primitive;
A_g désigne l'allongement au moment de la charge maxima;
$A_{g'}$ désigne l'allongement au commencement de la striction.

Cuivre du Chili.........	$R=5$	$K=200$	$\alpha=5$	$A_g=0,393$	$A_{g'}=0,437$	$A=$ de 0,350 à 0,400
Cuivre de Rio Tinto.....	$R=5$	$K=200$	$\alpha=4,5$	$A_g=0,423$	$A_{g'}=0,467$	$A=$ de 0,350 à 0,430
Laiton 67 Cu 33 Zn.......	$R=11$	$K=150$	$\alpha=2$	$A_g=0,575$	$A_{g'}=0,691$	$A=$ de 0,550 à 0,700 [1]
Laiton d'aluminium 1 %..	$R=16$	$K=400$	$\alpha=5,5$	$A_g=0,347$	$A_{g'}=0,411$	$A=$ de 0,300 à 0,400

[1] Le cahier des charges imposé aux usines productrices par l'administration de la Guerre, exige, pour ce métal, un allongement de 0,600.

» Les valeurs correspondantes des charges sont, en désignant par

Φ la charge observée rapportée à la section primitive;
Φ_g la charge qui correspond à A_g;
$\Phi_{g'}$ la charge qui correspond à $A_{g'}$.

Cuivre du Chili...........	$\Phi_g = 23,6$	$\Phi_{g'} = 22,47$	$\Phi =$ de 22,6 à 23,3
Cuivre de Rio Tinto.......	$\Phi_g = 23,9$	$\Phi_{g'} = 23,40$	$\Phi =$ de 23,0 à 23,5
Laiton 67 Cu 33 Zn........	$\Phi_g = 32,47$	$\Phi_{g'} = 32,21$	$\Phi =$ de 32,7 à 32,0
Laiton d'aluminium 1 %....	$\Phi_g = 47,87$	$\Phi_{g'} = 47,12$	$\Phi =$ de 49,0 à 47,50

» Ces charges sont, comme R, exprimées en kilogrammes. Les valeurs données pour les échantillons de cuivre pur se rapportent à des échantillons de valeur ordinaire, prélevés non sur des tôles laminées, mais sur des barres laminées à chaud puis étirées à froid au banc.

» Comme on le constate par les chiffres ci-dessus, les deux charges Φ_g et $\Phi_{g'}$ sont très voisines et difficiles à séparer dans la pratique; sans précautions minutieuses et spéciales, la charge $\Phi_{g'}$ échappe à l'observation; toutes deux diffèrent de plusieurs kilogrammes de la charge de rupture proprement dite.

» Si l'on a construit la courbe représentée par l'équation de Φ ci-dessus, on constatera aisément que A_g et Φ_g sont les coordonnées d'un maximum et $A_{g'}$ et $\Phi_{g'}$ les coordonnées d'un point d'inflexion. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la conductibilité des mélanges de limailles métalliques et de diélectriques.* Note de M. **G.-T. Lhuillier.**

« Dans le but d'expliquer les phénomènes découverts par M. E. Branly (1), plusieurs hypothèses ont été émises : l'une par M. O. Lodge (2), les autres par M. E. Branly lui-même (3).

» La présente Note a pour objet de faire connaître quelques faits nouveaux, qui conduisent à une nouvelle explication.

» I. *Mélanges placés dans des tubes de verre.* — Ces mélanges contenaient de la limaille de cuivre, d'aluminium ou de fer, et des diélectriques solides ou liquides. Les tubes pouvaient être introduits, soit dans un circuit comprenant un Daniell et un galvanomètre Weber, soit dans l'induit

(1) *Comptes rendus*, t. CXI, p. 785, et t. CXII, p. 90.
(2) *Philosophical Magazine*, 5e série, p. 94; janvier 1894.
(3) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 348.

d'une bobine de Ruhmkorff, soit enfin dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone.

» La chaleur peut rétablir la conductibilité détruite dans un mélange solide par un choc ou par un induit voisin, ce qui ne s'est jamais produit avec des diélectriques liquides. Dans quelques-uns de ces derniers, la conductibilité détruite par une faible élévation de température reparaît spontanément.

» Un choc, quelquefois très faible, annule la conductibilité dans le cas des liquides; mais, avec quelques-uns, un choc ultérieur la peut rétablir.

» Un courant induit peut détruire la conductibilité d'un tube voisin rempli de limaille et de soufre, ce qui ne se produit pas si le tube est isolé à l'intérieur d'une enveloppe métallique. La conductibilité ainsi supprimée peut reparaître spontanément, quelquefois après plus de quinze jours.

» Le déplacement de l'une des substances, limaille ou diélectrique liquide, peut se faire sans détruire la conductibilité, mais aussi sans la produire : la limaille de fer peut être déplacée dans l'alcool à l'aide d'un aimant, sans que la conductibilité disparaisse; elle est seulement un peu modifiée, tandis qu'elle est annulée par un très faible choc. De même, le déplacement de la limaille par un aimant, dans un sens quelconque, n'a pas établi la conductibilité.

» L'alcool peut être remplacé par un volume égal d'alcool neuf sans la modifier, tandis qu'un souffle suffit à la supprimer, en faisant varier la température. Enfin, un diélectrique liquide quelconque peut être remplacé par un autre. Si le second est sans action sur le premier, la résistance du tube reste la même (cas de l'eau remplaçant l'huile d'olive); si, au contraire, le second peut dissoudre le premier (cas de l'eau après l'alcool), la résistance, après être resté pendant quelque temps constante, 143 ohms, s'élève, dans l'intervalle de trois à quatre minutes, à 500000 ohms environ.

» Ces dernières expériences montrent que, dans ces phénomènes, si le diélectrique joue un rôle actif, il ne le joue que sur une très faible épaisseur. Chaque grain de limaille doit être considéré comme emprisonné dans une très mince gaine de liquide qui adhère, par capillarité, à la gaine voisine. Alors, la substitution d'un autre liquide, identique ou différent, mais sans action sur le premier, laissera l'équilibre primitif intact, et il en sera de même de la conductibilité. Dans le cas contraire, l'équilibre primitif étant rompu, la conductibilité disparaîtra.

» *Remarques*. — I. Dans les liquides surtout, la durée de la conductibilité, d'abord très faible, devient de plus en plus grande, à mesure que le nombre des induits croît.

» II. Si, après les premiers induits, on rompt le circuit du couple Daniell, la conductibilité diminue d'abord très vite, et même disparaît complètement; elle a besoin d'être, en quelque sorte, entretenue. Un fait analogue a été observé par M. Minchin ([1]) sur les mélanges de limaille et de collodion ou de gélatine.

» II. *Le diélectrique devient-il conducteur sous une faible épaisseur?* Le dispositif ([2]) employé ici consiste essentiellement en une pointe et un disque de platine, entre lesquels peut être introduit le diélectrique à l'état liquide; la pointe est perpendiculaire au plan du disque, en son milieu, et la distance de ces deux conducteurs peut être rendue à volonté inférieure à 1^{μ}.

» Les diélectriques étudiés sont : l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, etc., le soufre, la paraffine, l'eau distillée.

» Sauf pour l'eau et l'alcool étendu, quelque petite que soit la distance entre la pointe et le disque, la déviation du galvanomètre est rigoureusement nulle quand on ferme le circuit pour la première fois.

» Pour tous les diélectriques organiques privés d'eau, on observe, quand une série d'induits assez faibles les traversent, qu'il se produit d'abord un flux d'étincelles, qui disparaissent au bout d'un temps dépendant de la nature du liquide et de la distance des deux conducteurs. Alors le système conduit et un choc peut détruire sa conductibilité; mais un nouvel induit très faible y produit une étincelle très petite et rétablit la conductibilité, et ainsi de suite un grand nombre de fois. Cette expérience réussit bien avec la benzine.

» D'ailleurs, si les courants induits cessent avant que les étincelles aient disparu, si faibles qu'elles soient, il n'y a pas de conductibilité.

» Après avoir opéré pendant quelque temps avec un diélectrique organique, on remarque l'existence, sur le disque de platine, d'une tache noire dont l'aspect dépend du corps étudié. Cette tache est produite par le dépôt de carbone provenant de la décomposition du diélectrique par la décharge induite.

» Avec le soufre, il n'a pas été possible d'établir la conductibilité; mais, en remplaçant la pointe de platine par une de cuivre, des phénomènes analogues à ceux que présentent les tubes purent être observés.

» *Conclusion.* — Le diélectrique ne devient pas conducteur, même sous

---

([1]) *Philos. Magaz.*, 5e série, p. 50; janvier 1894.

([2]) L'idée de ce dispositif est de M. R. Blondlot.

une épaisseur inférieure à 1^{μ}, et les gaines primitivement considérées ne jouent qu'un rôle mécanique.

» Dans le cas des diélectriques organiques, la conductibilité est établie concurremment par des particules métalliques entraînées et par des particules de carbone provenant de la décomposition du diélectrique; dans le cas du soufre, elle l'est par les premières seules [1]. »

CHIMIE. — *Recherches sur les combinaisons du cyanure de mercure avec les chlorures.* Note de M. **Raoul Varet.**

« Le cyanure de mercure, en agissant sur les chlorures métalliques, fournit des combinaisons du type $2HgCy^2.M''Cl^2.nH^2O$, composés que l'on peut encore obtenir en dissolvant du bichlorure de mercure dans une solution de cyanure double, mercurico-potassique, mercurico-sodique, etc., etc. Ce dernier mode de préparation a porté Geuther à les considérer comme des combinaisons d'un double cyanure avec le bichlorure de mercure. Ainsi, on aurait, dans le cas du chlorocyanure de mercure et de potassium,

$$2HgCy^2.2KCl = HgCy^2.2KCy.HgCl^2.$$

» Dans le travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie, je me suis proposé de mesurer la chaleur de formation de quelques-uns de ces composés et de rechercher, à l'aide de méthodes purement chimiques, quelle est leur constitution réelle. Je rappellerai que M. Berthelot, au cours de ses recherches sur le rôle des sels doubles dans les doubles décompositions, a effectué l'étude thermique des combinaisons du cyanure de mercure avec les sels halogènes de potassium et établi la constitution de ces corps.

» I. *Chlorocyanure de mercure et de sodium.* — Ce sel a été signalé par Poggiale, qui lui a attribué la formule $HgCy^2.NaCl$. J'ai toujours obtenu son hydrate

$$2HgCy^2.2NaCl.\ 2,5H^2O.$$

» J'ai trouvé, vers 15°, que

» 1° La dissolution du sel double dans l'eau absorbe................ $-16^{Cal},20$

» 2° $2HgCy^2$ (1 mol. $= 8^{lit}$) $+ 2NaCl$ (1 mol. $= 2^{lit}$) dégage.......... $+0^{Cal},33$

---

(1) Ce travail a été exécuté au Prytanée militaire.

» Sachant que, dans les mêmes conditions, la dissolution de $2 HgCy^2$ absorbe $-6^{Cal},0$ et celle de $2 NaCl$, $-2^{Cal},6$, on en déduit

$$2 HgCy^2 \text{ sol.} + 2 NaCl \text{ sol.} + 2{,}5 H^2O \text{ liq.}$$
$$= 2 HgCy^2 . 2 NaCl\ 2{,}5 H^2O \text{ sol. dégage} \ldots\ldots \quad + 7^{Cal},95$$

» II. *Chlorocyanure de mercure et d'ammonium.* — Poggiale a décrit le composé $2 HgCy^2 . 2 AzH^4Cl$. J'ai obtenu l'hydrate

$$2 HgCy^2 . 2 AzH^4Cl . 1{,}5 H^2O.$$

» La dissolution de ce composé dans l'eau absorbe, vers 15° .... $-14^{Cal},80$

» $2 HgCy^2$ (1 mol. = 8^{lit}) + $2 AzH^4Cl$ (1 mol. = 2^{lit}) dégage .... $+ 0^{Cal},38$

» La chaleur de dissolution de $2 AzH^4Cl$ étant $-8^{Cal},0$, on en déduit

$$2 HgCy^2 \text{ sol.} + 2 AzH^4Cl \text{ sol.} + 1{,}5 H^2O \text{ liq.}$$
$$= 2 HgCy^2 . 2 AzH^4Cl + 1{,}5 H^2O \text{ sol. dégage} \ldots\ldots \quad + 1^{Cal},18$$

» III. *Chlorocyanure de mercure et de baryum.* — Poggiale attribue à ce sel la formule $2 HgCy^2 . BaCl^2 . 4 H^2O$. J'ai toujours obtenu le composé

$$2 HgCy^2 . BaCl^2 . 5 H^2O.$$

» La dissolution de ce sel double dans l'eau vers 15° absorbe.... .... $-17^{Cal},1$

» $2 HgCy^2$ (1 mol. = 8 lit.) + $BaCl^2$ (1 mol. = 4 lit.) dégage .... $+ 0^{Cal},45$

» Sachant que la dissolution de $BaCl^2$ dégage $+ 2^{Cal},0$, on en déduit

$2 HgCy^2$ sol. + $BaCl^2$ sol. + $5 H^2O$ liq. = $2 HgCy^2 . BaCl^2 . 5 H^2O$ sol. dégage .... $+13^{Cal},55$

» IV. *Chlorocyanure de mercure et de strontium.* — $2 HgCy^2 . SrCl^2 . 6 H^2O$.

» La dissolution de ce composé dans l'eau absorbe vers 15° .... $-15^{Cal},80$

» $2 HgCy^2$ (1 mol. = 8 lit.) + $SrCl^2$ (1 mol. = 4 lit.) dégage .... $+ 0^{Cal},45$

» La dissolution de $SrCl^2$ dégage $+ 11^{Cal},0$. On en conclut

$2 HgCy^2$ sol. + $SrCl^2$ sol. + $6 H^2O$ liq. = $2 HgCy^2 . SrCl^2 . 6 H^2O$ sol. dégage $+21^{Cal},25$

» V. *Chlorocyanure de mercure et de calcium.* — $2 HgCy^2 . CaCl^2 . 6 H^2O$.

» La dissolution de cette combinaison absorbe vers 15° .... $-14^{Cal},20$

» $2 HgCy^2$ (1 mol. = 8 lit.) + $CaCl^2$ (1 mol. = 4 lit.) dégage........... $+ 0^{Cal},50$

» La dissolution de $CaCl^2$ dégage $+ 17^{Cal},4$. On en déduit

$2 HgCy^2$ sol. + $CaCl^2$ sol. + $6 H^2O$ liq. = $2 HgCy^2 . CaCl^2 . 6 H^2O$ sol. dégage $+26^{Cal},1$

» VI. *Chlorocyanure de mercure et de magnésium.* — $2 HgCy^2 . MgCl^2 . 6 H^2O$.

» La dissolution de ce sel double absorbe vers 15° .... $- 9^{Cal},9$

» $2 HgCy^2$ (1 mol. = 8 lit.) + $MgCl^2$ (1 mol. = 4 lit.) dégage .... $+ 0^{Cal},50$

» La dissolution de $MgCl^2$ dégage $+ 36^{Cal},0$. On en conclut

$2 HgCy^2$ sol. + $MgCl^2$ sol. + $6 H^2O$ liq. = $2 HgCy^2 . MgCl^2 . CH^2O$ sol. dégage .... $+40^{Cal},4$

» VII. *Chlorocyanure de mercure et de zinc.* — Poggiale attribue à ce sel la formule $2HgCy^2.ZnCl^2.6H^2O$. J'ai obtenu le composé

$$2HgCy^2.ZnCl^2.7H^2O.$$

» La dissolution de ce composé dans l'eau absorbe vers 15° .... $-13^{Cal},30$

» $2HgCy^2$ (1 mol. = 8 lit.) + $ZnCl^2$ (1 mol. = 4 lit.) dégage........... $+0^{Cal},90$

» La dissolution de $ZnCl^2$ dégage $+15^{Cal},6$. On en conclut

$2HgCy^2$ sol. + $ZnCl^2$ sol. + $7H^2O$ liq. = $2HgCy^2.ZnCl^2.7H^2O$ sol. dégage $+23^{Cal},8$

» VIII. *Chlorocyanure de mercure et de cadmium.* — Je n'ai pu obtenir que le composé

$$HgCy^2.CdCl^2.2H^2O.$$

« La dissolution de ce sel dans l'eau absorbe vers 15°................ $-9^{Cal},30$

» $HgCy^2$ (1 mol. = 8 lit.) + $CdCl^2$ (1 mol. = 4 lit.) dégage............ $+0^{Cal},38$

» La dissolution de $CdCl^2$ dégage $+2^{Cal},8$.

$HgCy^2$ sol. + $CdCl^2$ sol. + $2H^2O$ liq. = $HgCy^2.CdCl^2.2H^2O$ sol. dégage. $+6^{Cal},48$

» *Constitution des chlorocyanures.* — L'action exercée par l'acide picrique et les picrates sur les cyanures métalliques fournit, comme je l'ai fait voir (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 339), une méthode commode pour distinguer le cyanogène uni au mercure, du même radical combiné aux métaux alcalins, alcalino-terreux, au magnésium, au zinc et au cadmium. C'est cette réaction que j'ai d'abord utilisée pour rechercher si, au sein des solutions obtenues en opposant au cyanure de mercure les chlorures de potassium, de sodium, etc., il y a partage du cyanogène entre le mercure et un de ces métaux. Voici comment il convient d'opérer.

» Dans un tube à essai, on verse 10^{cc} de la solution à étudier, et on l'additionne d'une petite quantité du picrate de la même base que celle du chlorure que l'on a fait réagir sur le cyanure de mercure. Puis ce tube est plongé dans un bain d'eau chauffé vers 30°. On constate ainsi que les solutions des chlorocyanures alcalins, alcalino-terreux, etc. n'engendrent pas d'isopurpurates. Tout le cyanogène reste donc uni au mercure et ces solutions sont du type $2HgCy^2M''Cl^2$. J'ajouterai que des tubes témoins contenant des solutions de cyanure de mercure et de potassium, de cyanure de mercure et de sodium, chauffées dans les mêmes conditions, après avoir été additionnées de picrate de potassium, de sodium, prennent immédiatement une coloration rouge, due à la formation d'isopurpurate.

» En portant à l'ébullition les solutions des chlorocyanures après les avoir additionnées de picrate de potassium, on constate, au bout de quelques instants, la production d'une légère teinte rouge. Ce fait montre que, sous l'influence de la chaleur, tout le cyanogène n'est pas resté combiné au mercure, et qu'une petite quantité du système $HgCy^2.M''Cy^2.HgCl^2$

a été engendrée. Les expériences suivantes permettent de faire ressortir cette action de la chaleur.

» Chauffons séparément des solutions de cyanure de mercure d'une part et d'un chlorure d'autre part : un papier de tournesol rouge plongé dans ces liqueurs conserve sa teinte. Mêlons les dissolutions : le papier devient bleu comme cela se produit avec des liqueurs qui contiennent les cyanures alcalins, alcalino-terreux.

» A froid rien de semblable ne se produit; ce qui montre nettement que, sous l'influence de la chaleur, tout le cyanogène n'est pas resté combiné au mercure.

» La discussion thermochimique de ces réactions, discussion que je développerai au sujet des bromocyanures et des iodocyanures, conduit aux mêmes conclusions. Ainsi, la transformation de $2HgCy^2 + 2NaCl$ en $HgCy^2 + 2NaCy + HgCl^2$ absorberait $-34^{Cal},1$ dans l'état dissous, quantité qui devrait être compensée par la formation du cyanure double $HgCy^2 2NaCy$ soit $+13^{Cal},4$ et par son union avec $HgCl^2$ qui devrait alors dégager $+22^{Cal},0$. Ce qui est en contradiction avec tous les faits observés par M. Berthelot, au cours de ses recherches sur les sels doubles. On arrive à des résultats identiques avec les autres chlorocyanures. »

THERMOCHIMIE. — *Recherches thermiques sur l'acide cyanurique.* Note de M. **Paul Lemoult.**

« J'ai entrepris l'étude thermochimique de l'acide cyanurique, composé fort important en raison de sa constitution d'acide amidé tribasique et de ses rapports avec le cyanogène, les amides et les uréides. La présente Note est consacrée aux chaleurs de formation et de dissolution de l'acide anhydre $C^3Az^3O^3H^3$ et de l'acide hydraté $C^3Az^3O^3H^3 + 2H^2O$ que j'ai employés à l'état cristallisé, et à la chaleur de neutralisation de l'acide dissous. Dans l'examen de ce cas, j'ai rencontré quelques difficultés : les auteurs qui s'en sont occupés considèrent cet acide comme soluble dans l'eau à raison de 40^{gr} par litre; ce nombre est trop élevé, j'ai constaté qu'à 8° l'eau dissout environ $1^{gr},5$ d'acide par litre et cette solubilité croît lentement avec la température. Cette différence est due à des phénomènes de sursaturation faciles à observer. J'ai employé des solutions titrées par pesées, contenant $1^{gr},07$ d'acide par litre (1 molécule $= 120^{lit}$).

» *Chaleur de combustion et de formation de l'acide anhydre.* — Voici les résultats obtenus par combustion, dans la bombe calorimétrique, en présence d'une dose convenable de camphre :

$$1714^{Cal},32, \qquad 1716^{Cal},35, \qquad 1716^{Cal},85$$

par gramme, soit, en moyenne,

$$1715^{Cal},85 \quad \text{ou} \quad 221^{Cal},34$$

par molécule.

» Donc

$$C^3 + Az^3 + O^3 + H^3 = C^3Az^3O^3H^3_{sol.} + 165^{Cal},06.$$

» *Chaleur de dissolution de l'acide anhydre; chaleur de dissolution et de formation de l'acide hydraté.* — J'ai déterminé ces quantités : 1° En dissolvant à 15° environ $0^{gr},5375$ d'acide anhydre dans 250^{cc} de soude ($NaOH = 2^{lit}$), ce qui dégage $8^{Cal},19$ par molécule et en étendant la liqueur de 500^{cc} d'eau, ce qui dégage $1^{Cal},21$, soit en tout $9^{Cal},4$; 2° en dissolvant une quantité correspondante d'acide hydraté dans 250^{cc} de soude, ce qui dégage $4^{Cal},51$; 3° en neutralisant par 250^{cc} de soude, 500^{cc} d'acide cyanurique préalablement dissous, ce qui dégage $12^{Cal},6$. La comparaison des expériences 1° et 3° montre que la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide anhydre est $-3^{Cal},2$. La différence entre les dégagements de chaleur observés dans les expériences 1° et 2° est $+3^{Cal},68$ et le phénomène chimique correspondant se traduit par l'équation

$$C^3Az^3O^3H^3_{sol.} + 2H^2O_{sol.} = [C^3Az^3O^3H^3, 2H^2O]_{sol.} + 0^{Cal},88.$$

» La chaleur de formation de l'acide hydraté à partir de ses éléments et de l'eau solide est $165^{Cal},9$; cela explique sa facile transformation en acide anhydre.

» Quant à sa chaleur de dissolution, elle est $-6^{Cal},88$ par molécule.

» *Chaleur de neutralisation de l'acide dissous.* — L'acide cyanurique est un acide faible, le méthylorange prend avec lui la teinte jaune que lui donnent les alcalis; néanmoins, sa solution décolore la phtaléine, rougit le tournesol et n'altère pas le bleu CBBBB; ces réactifs ne donnent pas de virages bien nets quand on ajoute un alcali, par exemple la soude, sauf la phtaléine qui passe au violet aussitôt après la formation du sel monosodique et qui peut être utilisée dans des dosages approchés.

» A ce terme, le tournesol a pris une teinte violacée qui devient franchement bleue avant l'addition complète de la deuxième molécule. Jusqu'alors la couleur du bleu CBBBB avait persisté; mais elle disparaît après la formation du sel disodique.

» J'ai précisé ces notions par l'évaluation thermique des trois basicités de l'acide; les données qui vont suivre résultent de variations thermométriques très faibles en raison de la grande dilution des liqueurs; mais elles sont les moyennes d'expériences concordantes.

» I. *Acide cyanurique* ($1\ \text{mol} = 120^{lit}$) *et soude* ($NaOH = 2^{lit}$).

1re addition de $\frac{1}{2}$ NaOH......	Cal 3,86	Cal 6,78	Total : $12^{Cal},82$
2e » $\frac{1}{2}$ »	2,92		
3e » $\frac{1}{2}$ »	2,20	4,32	
4e » $\frac{1}{2}$ »	2,12		
5e » $\frac{1}{2}$ »	1,22	1,72	
6e » $\frac{1}{2}$ »	0,70		

Addition de 1 mol. NaOH.................. $0^{Cal},3$

de nouvelles additions ne produisent aucun effet thermique sensible.

» La détermination, en une seule fois, de chaque basicité donne :

			Cal	
$NaOH = 2^{lit}$	1re addition de $1\,NaOH$	.....	6,74	Total : $12^{Cal},6$
	2e »	.....	4,12	
	3e »	.....	1,74	
	4e »	.....	nombres variant entre $0^{Cal},15$ et $0^{Cal},5$	

» D'ailleurs, la combinaison complète de l'acide et de la soude dégage, même si la soude est en excès, $12^{Cal},6$ par molécule.

» Une solution de cyanurate monosodique neutralisée par la soude donne les mêmes résultats, soit

$4^{Cal},22$ pour la 1re molécule, $1^{Cal},9$ pour la 2e molécule ;

ce sel, plus soluble que l'acide, permet d'opérer en liqueurs plus concentrées correspondant à $C^3Az^3O^3H^3 = 30^{lit}$. Ces expériences montrent que le sel monosodique, formé dans la liqueur même, possède immédiatement la même capacité de saturation que le même sel cristallisé puis dissous.

» II. *Acide cyanurique* (1 mol. $= 120^{lit}$) *et potasse* ($KOH = 2^{lit}$).

		Cal	
1re addition de $1\,KOH$	....	6,8	Total : $13^{Cal},0$
2e »	....	4,2	
3e »	....	2,0	
4e »	....	0,4	

» Ces résultats, tout à fait comparables à ceux qu'on obtient avec la soude, sont confirmés par ceux que donnent : 1° la neutralisation complète par la potasse même en excès ($12^{Cal},8$) ; 2° la neutralisation à partir du cyanurate monopotassique dissous (1 mol. $= 30^{lit}$), qui donne $4^{Cal},3$ à la 1re molécule, $1^{Cal},9$ à la seconde ; 3° la neutralisation du sel dipotassique dissous ($2^{Cal},1$).

» *Acide cyanurique avec soude et potasse réunies.* — La formation des sels par plusieurs bases unies à une même molécule d'acide étant considérée comme caractérisant les acides polybasiques, j'ai tenté avec succès, sur l'acide cyanurique, des expériences de ce genre ; voici, entre autres, les résultats obtenus en ajoutant de la potasse à une solution de cyanurate monosodique (1 mol $= 30^{lit}$).

$4^{Cal},1$ à la 1re molécule, $2^{Cal},0$ à la 2e, $0^{Cal},2$ à la 3e,

puis au delà, aucun effet thermique.

» *Acide cyanurique et ammoniaque.* — Les résultats observés diffèrent beaucoup des précédents et sont particulièrement intéressants, à cause de l'analogie qu'ils présentent avec ceux qu'on observe sur l'acide phosphorique.

		al
1re addition d'une molécule de AzH^3	....	6,1
2e »	....	1,65
3e »	....	1,0

au delà, il ne se produit aucun effet thermique sensible.

» La neutralisation, à partir des monosels de K et de Na dissous, ne dégage que très

peu de chaleur : $0^{Cal},55$ à la 1re molécule, et $0^{Cal},3$ à la 2e, comme si la base déjà fixée protégeait l'acide contre l'action de l'ammoniaque. Et cependant, l'acide partiellement neutralisé a conservé intacte son aptitude à se combiner aux alcalis fixes ; les liqueurs ammoniacales traitées par la soude ont donné un dégagement de $+4^{Cal},15$ à la 1re molécule, et de $1^{Cal},67$ à la 2e, comme si elles n'avaient pas contenu d'ammoniaque.

» Tous ces résultats sont relatifs à la neutralisation immédiate des liqueurs acides ; si, après les avoir neutralisées complètement, on les abandonne pendant quelque temps, elles sont susceptibles de donner, avec les alcalis, de nouveaux dégagements de chaleur, attribuables à un phénomène de décomposition lente avec mise en liberté d'ammoniaque ; je reviendrai sur cette circonstance, qui ne paraît pas avoir d'influence sur la chaleur de neutralisation de l'acide récemment dissous dans l'eau.

» Les résultats précédents permettent d'établir l'équation

$$C^3 + Az^3 + O^3 + K^3 + Aq = C^3Az^3O^3K^3 \text{ diss.} \ldots\ldots \quad 318^{Cal},3$$

d'autre part,

$$3\,C + 3\,Az + 3\,O + 3\,K + Aq = 3\,CAzOC \text{ diss.} \ldots\ldots \quad 397^{Cal},1$$

Si l'on imagine qu'on arrive au même état final, on voit que la chaleur dégagée par trois molécules de cyanate de K dissoutes, se transformant en leur isomère dissous, est $(318,3 - 271,3)\, 27^{Cal}$.

» On a vu que les trois molécules de base, successivement unies à l'acide, le sont à des titres différents ; l'acide cyanurique est donc, comme l'acide phosphorique, un acide mixte ; les analogies que ces deux acides présentent dans leurs rapports avec l'ammoniaque sont tout à fait frappantes et pourraient peut-être servir à préciser l'expression « acide mixte ».

THERMOCHIMIE. — *Chaleur de combustion de quelques éthers β-cétoniques.* Note de M. J. **Guinchant**.

« La mesure des chaleurs de combustion a acquis, avec l'emploi de la bombe calorimétrique de M. Berthelot, une précision assez grande pour permettre d'établir entre les composés organiques un certain nombre de relations intéressantes. Les nombreux travaux de M. Berthelot ont montré que les isomères à fonctions chimiques différentes ont généralement aussi des chaleurs de combustion notablement différentes : lorsque l'un de ces

isomères possède une fonction acide-carboxyle, il présente toujours une chaleur de combustion inférieure à celle de son isomère neutre, sa formation à partir des éléments exige un excès d'énergie. Ainsi la chaleur de combustion de l'acide butyrique est inférieure de $24^{Cal},2$ à celle de son isomère l'aldol; celle de l'acide diphénylacétique, inférieure de $20^{Cal},0$ à celle de la benzoïne; MM. Berthelot et Rivals ont montré récemment que la chaleur de combustion de l'aldéhyde salicylique surpassait de $37^{Cal},7$ celle de l'acide benzoïque son isomère.

» Il était intéressant de rechercher si le même fait se rencontre dans les acides qui ne renferment pas le groupement carboxyle, en particulier dans les acides méthéniques et méthiniques, dont quelques-uns sont, au point de vue de leurs chaleurs de neutralisation comme au point de vue de leur conductibilité, notablement plus forts que les acides précédents. Malheureusement les isomères neutres de ces dérivés sont généralement inconnus et la comparaison directe devient impossible. Il me semble cependant que l'on peut tirer quelque indication des remarques suivantes.

» Ces dérivés acides peuvent être considérés comme résultant de la substitution d'un radical acide à un atome d'hydrogène lié à un C dans un composé généralement neutre, et cette substitution correspond à un accroissement de la chaleur de combustion donné par l'expérience. Nous pouvons, d'autre part, trouver des dérivés neutres résultant de la même substitution : si elle donne lieu, dans ceux-ci, à un accroissement à peu près constant de la chaleur de combustion, nous pouvons admettre que cet accroissement constant se produirait encore pour l'isomère neutre inconnu du dérivé acide. La comparaison de l'accroissement expérimental à cet accroissement constant montrera si la formation de l'acide correspond à un surcroît d'énergie.

» Comparons d'abord les composés renfermant un groupe acétyle. On trouve que les acétones $CH^3 - CO - R$ ont une chaleur de combustion surpassant d'environ 225^{Cal} celle des carbures $H - R$; par exemple, la chaleur de combustion de l'acétone (vap.) surpasse celle du méthane (gaz) de $223^{Cal},7$; celle de l'acétophénone (liq.) surpasse celle de la benzine (liq.) de $225^{Cal},4$.

» Admettons qu'en général la substitution $H + CH^3.CO$ élève la chaleur de combustion de 225^{Cal} dans les composés neutres, et cherchons ce qu'elle produit dans les dérivés méthéniques.

» Un seul de ces dérivés a été étudié. M. Louguinine a trouvé pour chaleur de combustion de l'acétylacétate d'éthyle $753^{Cal},6$; la chaleur de com-

bustion de l'acétate d'éthyle étant 553^{Cal},8 on voit que la différence n'est plus que 199^{Cal},8.

» J'ai brûlé dans la bombe calorimétrique, modifiée par M. Mahler, un certain nombre de composés analogues. Je désignerai par Q la moyenne des chaleurs de combustion trouvées pour 1^{gr} de substance :

Corps brûlés.	Q.	Poids. moléculaire.	Chaleur de combustion moléculaire. à volume constant.	à pression constante.	Chaleur de formation.
Acétylacétone	6,158	100	615,8	616,3	131,2
Cyanacétate de méthyle	4,769	99	472,1	471,9	77,8
Acétylcyanacétate de méthyle	4,862	141	685,5	685,3	122,0
Cyanacétate d'éthyle	5,571	113	629,5	629,7	83,3
Acétylcyanacétate d'éthyle	5,399	155	836,8	837,0	133,6
Malonate de méthyle	4,186	132	552,5	552,5	195,0
Acétylmalonate de méthyle	4,329	174	753,2	753,2	251,9
Diacétylacétate d'éthyle	5,651	172	971,9	972,4	196,0
Acétylacétate de méthyle	5,118	116	593,6	594,0	153,5

» Si l'on cherche l'accroissement de la chaleur de combustion produit par la substitution de CH^3.CO– à H, on trouve les différences suivantes :

Entre	l'acétylacétone et l'acétone	192,3
»	l'acétylcyanacétate de méthyle et le cyanacétate de méthyle	213,4
»	l'acétylcyanacétate d'éthyle et le cyanacétate d'éthyle	207,3
»	l'acétylmalonate de méthyle et le malonate de méthyle	200,7
»	le dyacétylacétate d'éthyle et l'acétylacétate d'éthyle	218,8
»	l'acétylacétate de méthyle et l'acétate de méthyle	198,8

Ces différences sont toujours plus petites que 225^{Cal}, correspondant à la substitution dans les dérivés neutres, et elles s'en éloignent d'autant plus que le corps dans lequel a lieu la substitution est lui-même plus neutre. La formation de ces dérivés acides à partir des éléments a donc lieu comme pour les acides carboxylés avec un excès de dépense d'énergie. Ce fait peut être attribué à la transformation du groupe acétyle CH^3.CO en groupe énolique CH^2:COH, comme semblent l'indiquer les travaux de MM. Brühl, Haller, Nef, Perkin.

» Il est intéressant de comparer les chaleurs de combustion des corps précédents à celles de quelques-uns de leurs isomères acides carboxylés.

		Chaleur de combustion.
L'acétylacétone a pour isomères	l'acide angélique	635^{cal},1
» »	et l'acide tiglique	626,6

sa chaleur de combustion, $616^{Cal},3$, est donc *inférieure* à celle de ces acides carboxylés. Ce fait est d'accord avec la remarque de M. Stohmann [1], que les acides isomériques sont rangés par leur chaleur de combustion dans le même ordre que par leur conductibilité.

» La malonate de méthyle est isomère de l'acide glutarique et de l'acide diméthylmalonique dont les chaleurs de combustion sont environ de 515^{Cal}, inférieures, par conséquent, à celles de l'éther, $552^{Cal},5$, conformément à la règle générale énoncée par MM. Berthelot et Rivals [2]. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de la chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique.* Note de M. **A. Bouffard.**

» L'obstacle apporté à la vinification des pays chauds, par les hautes températures de fermentation et la réfrigération de cette fermentation, constituent actuellement un des problèmes les plus importants de l'œnologie. Sa solution exige d'abord la détermination de la quantité de chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique.

» Déjà en appliquant à l'équation bien connue de Gay-Lussac les chaleurs de formation déterminées par Fabre et Silbermann, on trouve

$$C^6H^{12}O^6 \text{ dis.} = 2C^2H^6O \text{ dis.} + 2CO^2 \text{ gaz} - 265 + 2(74 + 94) = +71^{Cal}.$$

» Plus récemment les chaleurs de combustion, corrigées par M. Berthelot (1895), conduisent à un résultat tout différent.

$$-300,4 + 2(72,4 + 94,3) = +33^{Cal}.$$

» Pour plus d'exactitude, il conviendrait de prendre l'équation pondérale donnée par M. Pasteur. D'après celle-ci, la molécule de sucre, 180^{gr}, se décomposerait de la manière suivante :

» 1° $171^{gr},7$ en alcool anhydride carbonique, dégageant $31^{Cal},47$.

» 2° $8^{gr},3$ en glycérine, acide succinique, acide carbonique, suivant la formule

$$98(C^6H^{12}O^6) + 60H^{20} = 24C^4H^6O^4 + 144C^2H^8O^3 + 60CO^2,$$

dégageant $0^{Cal},60$.

» Soit au total, pour la fermentation de la molécule sucrée, $32^{Cal},07$.

---

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, p. 988; 1894.

(2) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Haller, à la Faculté des Sciences de Nancy.

» Sans mettre en doute la valeur de cette détermination indirecte, on conçoit l'intérêt que peut présenter une mesure faite sur la fermentation elle-même. Tel est le but de cette Note.

» La méthode expérimentale que nous avons suivie a consisté à déterminer, dans le calorimètre Berthelot : d'une part, la quantité de chaleur dégagée; d'autre part, la quantité de sucre décomposée dans le même temps.

» La difficulté était d'avoir une fermentation assez active pour obtenir, dans un temps relativement court, une élévation de température suffisante. Les milieux artificiels nous ayant donné une fermentation trop lente, nous avons opéré avec du moût de raisin, renfermant environ 130gr de sucre par litre, additionné de 1gr de phosphate d'ammoniaque et ensemencé avec des levures pures et actives. Dans ces conditions, à la température de 23°, la disparition du sucre s'est élevée de 8gr à 10gr en deux heures, alors que l'excès de température a varié de 1° environ.

» Le moût, environ 1lit, était logé dans une bouteille cylindrique en fer-blanc de 1200cc. Un agitateur à palettes, auquel est fixé le thermomètre calorimétrique, permettait de mélanger les diverses couches de liquide avant l'observation. Au bout de seize heures, après avoir constaté par la perte de poids que la fermentation est assez active, on a commencé l'expérience en pesant la bouteille et en plaçant tout le système dans le calorimètre muni d'une double enceinte; tous deux sont fermés par un double couvercle, laissant passer l'agitateur et le thermomètre. Un tube en verre en T, fixé par un caoutchouc à la tubulure de la bouteille, laisse écouler l'acide carbonique hors du calorimètre.

» La marche du thermomètre est notée pendant deux heures, de cinq en cinq minutes, en agitant au préalable le liquide.

» La correction de refroidissement ne pouvant être effectuée par la méthode ordinaire, nous avons placé, à côté du premier calorimètre, un autre tout semblable renfermant, avec le même dispositif, une bouteille en fer-blanc contenant le même volume d'eau et d'alcool à 3°.

» Le thermomètre de ce second calorimètre était observé de la même façon, de cinq minutes en cinq minutes, en maintenant, par une addition d'eau chaude, un écart maximum de deux à trois dixièmes de degré. Les abaissements de température totalisés ont été ajoutés à l'excès de température de la fermentation; cette correction a varié de 0°,15 à 0°,27.

» On a déterminé la chaleur spécifique du moût après l'expérience (0,91 à 0,93) ainsi que celle du fer-blanc (0,11).

» Le poids des corps du système, moût, bouteille-thermomètre, réduit en eau, multiplié par l'excès de température corrigée, a donné la quantité de chaleur gagnée.

» A ce premier résultat nous avons ajouté la chaleur emportée par la vapeur d'eau alcoolique entraînée par le gaz carbonique, en recueillant cette eau provenant d'une

seconde fermentation identique, dans un tube à dessécher. L'augmentation de poids multipliée par la chaleur latente de vaporisation $0^{Cal},16$ a donné pour cette correction $0^{Cal},02$ à $0^{Cal},05$.

» Comme troisième et dernière correction, nous avons tenu compte de la chaleur enlevée par l'anhydride carbonique à la température de 24°. Soit : $0^{Cal},01$ à $0^{Cal},02$.

» Pour le dosage du sucre disparu, la liqueur cupro-potassique n'étant point assez sensible nous avons préféré le déduire de la quantité d'anhydride carbonique dégagé.

» Une demi-heure avant la pesée initiale, on a agité le liquide de cinq en cinq minutes, pour que la quantité de gaz carbonique en dissolution soit la même au commencement et à la fin de l'expérience. Une correction relative à la durée des deux pesées a été effectuée, pour qu'il y ait correspondance entre la durée exacte de l'observation thermométrique et celle de la décomposition du sucre.

» Le poids d'acide carbonique ainsi trouvé et multiplié par le facteur $\frac{105,65}{46}$ donné par M. Pasteur représentait un poids de sucre décomposé variant de $8^{gr},6$ à $10^{gr},36$ en deux heures.

» Enfin, connaissant le nombre de calories dégagées ($1^{Cal},239$ à $1^{Cal},355$) et la quantité de sucre fermenté dans le même temps, on a facilement calculé la chaleur provenant de la molécule de sucre.

» Le Tableau suivant, comprenant quatre expériences, montre la valeur de ces observations. L'expérience (3) a duré une heure et n'a point comporté de correction de refroidissement; les autres essais ont duré deux heures.

	(1).	(2).	(3).	(4).
Excès de température de la fermentation	0,84	1,105	0,62	0,91
Correction due au refroidissement	0,27	0,155	»	0,225
Chaleur gagnée par le moût et les appareils	1,090	1,283	0,653	1,168
Calories enlevées par l'évaporation	0,036	0,048	0,024	0,050
Calories enlevées par CO^2	0,020	0,024	0,012	0,021
Calories totales	1,1338	1,355	0,689	1,239
Glucose disparue	8,6	10,36	5,24	9,503
Calories correspondant à la fermentation de 180^{gr} de glucose	23,7	23,5	23,6	23,4

» La moyenne de ces quatre expériences conduit à une moyenne de $23^{Cal},5$ pour 180^{gr} de sucre. Ce résultat, bien que se rapprochant du nombre calculé plus haut 32,07, en diffère encore sensiblement. Il y aura lieu,

comme nous nous proposons de le faire, de rechercher si la cause de cette divergence provient de ce mode opératoire.

» En résumé, cette détermination directe montre que la chaleur dégagée est comprise entre 24^{Cal} et 32^{Cal}; il ne faut plus compter, dans la construction des réfrigérants, sur 71^{Cal}. Des appareils d'une puissance réfrigérante modérée, utilisant, par exemple, 1^{vol} d'eau égal à la moitié ou au volume total du moût à refroidir, pourront suffire dans la plupart des cas pour améliorer considérablement la vinification des pays chauds. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la gomme des vins.* Note de MM. **G. Nivière** et **A. Hubert**. (Extrait.)

« La plupart des composants du vin ont été étudiés d'une façon très complète; il en est un qui a été un peu abandonné, en raison, sans doute, des difficultés que présentait cette étude : nous voulons parler de la gomme des vins. Parmi les quelques auteurs qui s'en sont occupés, il faut citer M. Pasteur et M. Béchamp qui ont étudié quelques-unes de ses propriétés, mais sans indiquer sa constitution, ni les caractères qui la différencient des autres gommes. Les recherches que nous avons entreprises à ce sujet sont encore bien rudimentaires; la Note actuelle a surtout pour objet de nous permettre de prendre date.

» Plusieurs auteurs, parmi lesquels M. Pasteur et M. Béchamp, ont remarqué que la gomme contenue dans les vins naturels était du même genre que la gomme arabique; cependant il résulte de nos observations qu'il existe une différence bien tranchée entre ces deux corps. En effet, tandis que la gomme arabique ne donne que 35 pour 100 environ d'acide mucique lorsqu'on l'oxyde au moyen de l'acide azotique, la gomme du vin en fournit de 70 à 75 pour 100. En outre, lorsqu'on fait bouillir la gomme du vin avec de l'acide sulfurique étendu, elle ne donne pas d'arabinose; mais elle se transforme en galactose, et les agents réducteurs la changent en dulcite; tandis que, chauffée avec de l'acide sulfurique dilué, la gomme arabique donne de l'arabinose et, avec les réducteurs, de l'arabite.

» Quant à la constitution de la gomme du vin, d'après nos observations et nos expériences, cette gomme doit être formée de n molécules de galactose soudées ensemble par élimination d'eau, de même que la dextrine est formée de n molécules de glucose réunies après élimination d'eau.

» La gomme des vins partage avec la dextrine les propriétés suivantes :

solubilité dans l'eau, précipitation par l'alcool; toutes deux donnent, avec les sels des métaux alcalino-terreux et les sels métalliques en solution alcoolique, des précipités insolubles dans l'alcool, mais solubles dans l'eau; toutes deux également dissolvent le phosphate de chaux.

» Mais, d'autre part, la gomme des vins et la dextrine diffèrent en plusieurs points : La déviation polarimétrique est plus faible pour la première que pour la seconde (dextrine : + 223; gomme de vin : + 23). De plus, ainsi que l'a constaté M. Gauthier, la gomme de vin précipite par le chlorure de fer additionné de carbonate de chaux, en présence d'alcool très étendu ; la dextrine ne donne pas cette réaction.

» On pourrait objecter maintenant que, tout en admettant l'analogie de constitution de la gomme du vin et de la dextrine, nous n'avons aucune raison de croire que le galactose soit pour quelque chose dans la formation du premier des deux corps. A cela nous répondrons que la formation d'acide mucique par oxydation indique suffisamment la présence de noyaux galactoniques. En outre, la propriété de la gomme du vin, d'être précipitée par les persels de fer, lui est commune avec l'acide mucique qui dérive du galactose.

» Cette gomme se rapproche beaucoup, par ses propriétés, de la pectine découverte par Fremy, mais de la pectine qui s'oxyde à l'état d'acide mucique, c'est-à-dire celle qui contient le plus de carbone; l'autre est l'acide gummique que Scheibler appelle *pectine* et qui ne se transforme pas en acide mucique, différence que l'on n'avait pas remarquée jusqu'à ces dernières années.

» Nous pouvons, dès maintenant, établir que la dextrine (érithrodextrine, acrodextrine) est au glucose ce que la pectine (donnant de l'acide mucique) ou la gomme des vins est au galactose ([1]).

» Il nous paraît, d'ailleurs, indispensable d'ajouter que les vins peuvent contenir deux sortes de gommes :

» 1° Celle qui préexiste dans le raisin et que l'on retrouve dans un vin normal; c'est celle que nous venons d'étudier et qui est composée surtout de pectine ([2]);

([1]) La gomme sur laquelle nous avons fait nos expériences a été extraite de vin rouge d'Aramon, par le procédé Reboul; cette gomme a été ensuite purifiée par plusieurs précipitations par l'alcool.

([2]) Le mucilage de Vauquelin, l'œnanthine de Fauré, ont une grande analogie avec cette gomme; nous n'osons pas encore dire qu'elles sont identiques, car nous n'avons opéré que sur la gomme provenant d'un vin d'Aramon.

» 2° Celle qui se forme par réduction des sucres à la suite d'une mauvaise fermentation (fermentation muconique). C'est cette seconde espèce de gomme que Maumené mentionne dans son *Traité du travail des vins*, où il lui donne le nom de *viscose*. Elle précipite avec l'acétate de plomb et existe à côté de la mannite, ce qui indiquerait bien qu'elle est formée par la réduction des sucres; car, si c'était la gomme du vin qui était réduite, on trouverait de la dulcite au lieu de mannite. M. Desffosses, qui l'a étudiée, a remarqué qu'elle donnait, par oxydation, de l'acide oxalique, sans acide mucique; c'est ce que nous avions déjà mentionné plus haut; nous pensons que cette viscose doit provenir de la condensation de *n* molécules de lévulose avec élimination d'eau.

» Ceci pourrait servir à déceler le vin de raisins secs, ou plutôt donnerait un indice de plus dans cette question si délicate; aussi est-il bon d'ajouter que certains vins d'Algérie et de France, ayant mal fermenté, donneraient également les mêmes réactions. On pourrait prendre la déviation polarimétrique du vin à examiner, puis précipiter les gommes de la première catégorie par le chlorure ferrique. On mesurerait alors une seconde fois la déviation polarimétrique.

» On pourrait également doser la gomme naturelle du vin, en la transformant en mucate de fer que l'on calcinerait; on pèserait l'oxyde de fer formé, ou on le doserait par un des procédés connus.

» Les résultats obtenus pourraient, dans certains cas, être très utiles. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la migration du phosphate de chaux dans les plantes*. Note de M. **L. Vaudin**.

« I. Les recherches que j'ai publiées récemment (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 785; *Ann. Inst. Pasteur*, 1894) m'ont permis d'établir que le phosphate de chaux du lait est maintenu en dissolution au moyen des citrates alcalins et de la lactose que cette sécrétion contient.

» J'ai pensé que des phénomènes du même ordre devaient se produire au moment du transport des matières minérales chez les végétaux, soit de la plante vers la graine au moment de la formation de cette dernière, soit aussi du grain vers la jeune pousse pendant les premiers temps de la vie de la plante.

» Pour vérifier l'exactitude de cette assertion, j'ai cherché la nature des sels organiques qui existent à côté des sucres aux différentes époques de

la végétation; c'est le résumé de ces expériences (*Ann. Inst. Pasteur*, août 1895) que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

» II. Les opérations effectuées ont porté sur des plantes appartenant à différentes familles et, en particulier, sur le Blé.

» Si l'on analyse la graine au moment de la récolte, on voit qu'elle renferme peu de produits solubles dans l'eau : $56^{gr},57$ pour 100^{gr} de blé séché à 100°, dont 16^{gr} de sucre, $9^{gr},28$ de cendres, etc.; elle contient des traces d'*acide succinique*.

» Pendant la période de la végétation, comprise entre la germination et la formation de l'épi, on ne trouve plus d'acide succinique; l'analyse permet de déceler de l'*acide malique* et, lorsque les phénomènes de transport sont le plus apparents, on remarque que les éléments solubles dans l'eau ont beaucoup augmenté; j'ai trouvé, dans une expérience, 184^{gr} pour 1000^{gr} de plante séchée à 100°, dont 108^{gr} de sucre, $28^{gr},28$ de cendres, etc.

» Au moment de la maturation de la graine, quand son contenu est encore lactescent, on peut en isoler de l'*acide malique* et de l'*acide succinique*.

» III. J'ai indiqué dans une précédente étude (*Ann. Inst. Pasteur*, déc. 1894) que les sucres en présence des malates peuvent maintenir en dissolution le phosphate de chaux; les succinates ne possèdent pas la même propriété. Ces données, jointes aux résultats fournis par les analyses rapportées ci-dessus, nous permettent d'expliquer dans quelles conditions s'effectue la migration du phosphate de chaux dans le blé et son dépôt dans la graine.

» Les sucres élaborés par les organes foliacés, en se dirigeant vers l'épi avec les phosphates et les malates alcalins, entraînent avec eux les phosphates insolubles; au fur et à mesure de leur transformation en amidon, le phosphate de chaux se dépose; en même temps, les malates sont détruits en presque totalité, une partie seulement persiste à l'état de succinates dans la graine. Pendant la germination de cette dernière, et les premiers temps de la vie de la plante, des phénomènes d'un ordre inverse s'accomplissent, l'amidon se transforme en sucre, et l'on constate à nouveau la présence des malates; ce sont eux qui, avec les sucres formés, transportent vers la jeune pousse les phosphates en réserve dans la graine.

» Des phénomènes semblables se produisent, sans aucun doute, chez les plantes dont les graines renferment de l'amidon; les sucres, les sels à acides organiques fixes, malates, citrates, etc., qui concourent à ce trans-

port peuvent varier, mais le fait reste le même, et semble avoir un caractère général en physiologie végétale. »

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Origine et rôle du noyau, dans la formation des spores et dans l'acte de la fécondation, chez les Urédinées.* Note de M. **Sappin-Trouffy.**

« Cette Note a pour objet de fixer l'origine et le rôle du noyau, dans la formation des spores et dans l'acte de la fécondation, chez les Urédinées. Les résultats auxquels j'arrive diffèrent notablement, comme on pourra le voir, de ceux qui sont consignés dans un travail récent de MM. Poirault et Raciborsky ([1]).

» Les cellules du mycélium ont un ou deux noyaux par cellule; les cellules hyméniales, qui donnent naissance aux téleutospores, renferment normalement deux noyaux, qui procèdent par division du noyau de l'article terminal du filament générateur : ces noyaux sont donc frères. Au moment de la formation de la téleutospore (*Puccinie*), la cellule hyméniale produit à sa surface une papille et les noyaux, qui jusqu'ici occupaient une position indéterminée, se placent côte à côte dans le même plan horizontal, pour se diviser simultanément chacun en deux autres.

» La première phase de cette division est marquée par une élongation des noyaux, suivant le grand axe de la cellule et par la disparition des membranes nucléaires. Alors la substance chromatique de chaque noyau, devenue libre, prend d'abord la forme d'un croissant autour du nucléole; puis le noyau s'allonge suivant le grand axe de la cellule, et les nucléoles, que nous allons pouvoir suivre jusqu'à la fin de la division, deviennent entièrement libres dans le protoplasma. Les deux masses chromatiques s'allongent progressivement et leur scission a lieu suivant l'équateur. L'étirement continuant entre les deux pôles, il arrive un moment où les deux moitiés de chaque masse chromatique ne sont plus reliées que par de très fins trabécules qui finissent par se rompre. Finalement, on trouve, à chacun des pôles, deux masses chromatiques indépendantes et piriformes, dont la pointe est tournée vers l'équateur. Il apparaît ensuite, à la périphérie de chacune d'elles, une membrane nucléaire, et, dans les mailles du réseau

---

([1]) *Les phénomènes de karyokinèse chez les Urédinées* (*Comptes rendus,* 15 juillet 1895).

chromatique, un nouveau nucléole. On a ainsi quatre noyaux cousins au premier degré, dont les deux supérieurs s'engagent dans la papille, qu'une cloison transversale isole, et les deux inférieurs restent dans la cellule hyméniale. Chacun des noyaux de la papille subit une nouvelle bipartition, accompagnée d'une formation de cloison délimitant le pédicelle de la spore : spore et pédicelle ont donc chacun deux noyaux cousins au deuxième degré. Les deux noyaux de la spore subissent une dernière bipartition, pendant qu'une cloison médiane se forme au milieu. Toutes ces divisions se produisent perpendiculairement à l'axe et suivant le mode que nous venons d'indiquer. Les deux cellules de la téleutospore ont donc finalement deux noyaux cousins au troisième degré : ce sont ces noyaux, ainsi différenciés par un certain nombre de générations, qui vont se fusionner pour former l'œuf.

» L'erreur commise par MM. Poirault et Raciborsky a donc son origine au point de départ : ils n'ont vu qu'un seul noyau où il en existe toujours normalement deux ; par suite, ils ont cru voir une bipartition du nucléole, ainsi que la séparation de la substance chromatique en deux chromasomes ; ils ont été entraînés également à admettre que les loges de la téleutospore ne renfermaient d'abord qu'un seul noyau.

» Quant à la fusion des noyaux, dont la téleutospore est le siège, elle se produit, dans tous les genres, de la manière que nous avons indiquée pour le *Gymnosparangium Sabinæ* (¹) ; après la fécondation, le noyau devient spongieux et le protoplasme resserre ses mailles.

» On remarque les mêmes phénomènes chez les autres Urédinées : *Uromyces*, *Gymnosporangium*, *Triphragmium*, *Phragnidium*, *Melampsora*, *Thecopsora*, *Cronartium* et *Caleosporium*. Les noyaux de ces diverses téleutospores ne diffèrent entre eux que par le nombre plus ou moins grand des générations qui les séparent du noyau commun primitif.

» L'œuf des huit premiers genres, que nous venons de citer, germe en un promycelium externe semblable à celui du *Gymnosporangium Sabinæ;* chez les *Coleosporium*, le promycelium au lieu d'être externe est interne : ici la téleutospore se comporte comme la baside de l'*Oreille de Judas*, où nous avons également remarqué la fusion de deux noyaux.

» Dans la spermogonie, la baside ne possède qu'un seul noyau, par conséquent on ne trouve qu'une seule masse chromatique, qui se divise comme nous venons de l'indiquer ; chaque spermatie, qui s'isole par étranglement, n'emporte qu'un seul noyau qui peut se diviser plus tard.

(¹) *Le Botaniste*, 3ᵉ série, 1893.

» En ce qui concerne l'écidiospore, le mode de division des noyaux est identique à celui qui vient d'être décrit pour la téleutospore. Dans les basides, on trouve normalement deux noyaux qui se divisent simultanément et perpendiculairement à l'axe; les deux supérieurs s'isolent à l'aide d'une cloison dans une cellule terminale, les deux autres restent dans la baside. Les noyaux de la cellule terminale se divisent une seconde fois, en même temps qu'une cloison oblique ou transversale les isole : les deux supérieurs dans une grande cellule, les deux inférieurs dans une petite cellule. La grande cellule donne l'écidiospore, et la petite la cellule intercalaire des auteurs. Les deux noyaux de l'écidiospore deviennent très gros et ne subissent aucune fusion, tandis que les noyaux de la cellule intercalaire deviennent très petits et finissent par disparaître.

» Enfin l'urédospore se développe par un procédé identique à celui de la téleutospore, excepté chez les *Caleosporium* où elle se développe comme une écidie : aucune fusion de noyaux ne s'y produit.

» L'urédospore et l'écidiospore germent en donnant un tube simple ou ramifié, dans lequel les deux noyaux subissent isolément chacun une bipartition [1]. »

M. Delaurier rappelle les progrès qu'il a réalisés, par l'emploi du bichromate de soude, dans la construction des piles.

La séance est levée à 4 heures. M. B.

---

[1] Ce travail a été fait au laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Poitiers, sous la direction de M. Dangeard.